

мер, имеющий равновесную степень набухания в ненапряженном состоянии, т. е. уже содержащий 250% растворителя. Дело в том, что скорость диффузии нормального углеводорода в НК сильнейшим образом зависит от состава системы [13]. В зависимости от концентрации углеводорода коэффициент диффузии может возрастать в такой системе на 2 десятичных порядка. Это обстоятельство и определяет высокую скорость сорбции жидкого углеводорода при растяжении в его среде равновесно набухшего НК.

Таким образом, в настоящей работе показано, что при растяжении равновесно набухшего НК в среде ограниченно совместимой с ним жидкости происходит включение дополнительных количеств растворителя по диффузионному механизму. Скорость такой диффузии достаточно высока, чтобы поддерживать в процессе растяжения полимера с постоянной скоростью величину набухания, близкую к равновесной. Понижение механического напряжения в растягиваемом каучуке соответствует увеличению его степени набухания при растяжении, следующему из статистической теории высокомодульности.

Авторы выражают искреннюю благодарность Л. И. Дащевскому за предоставление образцов для исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kambour R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
2. Kramer E. J. // Develop. Polymer. Fract. 1. 1979. P. 55.
3. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
4. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л., 1980. 248 с.
5. Зуев Ю. С. Растворение эластомеров в условиях характерных для эксплуатации. М., 1980. 288 с.
6. Курбаналиев М. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1983. 32 с.
7. Догадкин Б. А., Гуль В. Е. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 70. № 6. С. 1017.
8. Гуль В. Е. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1958. 312 с.
9. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М., Санчес А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 29. № 10.
10. Dusek K., Prins W. // Advances Polymer Sci. 1969. V. 6. P. 1.
11. Трилер Л. Введение в науку о полимерах. М., 1973. С. 240.
12. Кузьминский А. С., Сурдугович Л. И., Губеладзе К. М., Тихонова Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2217.
13. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. С. 40.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
23.III.1988

УДК 541.64:536.7

#### ТЕПЛОТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, СОДЕРЖАЩЕГО В МАКРОМОЛЕКУЛЕ ИОНОГЕННЫЕ ГРУППЫ, С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

Зверев М. П., Зенков И. Д., Папков С. П.,  
Захарова Н. Н.

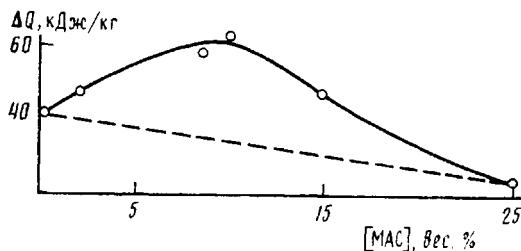
В последние годы для поглощения вредных технологических выбросов в окружающую среду наряду с зернистыми сорбентами широко применяются волокнистые материалы, которые благодаря высокоразвитой удельной поверхности обеспечивают высокую скорость и полноту улавливания веществ [1]. В качестве исходного материала для формования волокон

**Теплоты взаимодействия сополимера разного композиционного состава с ДМФА и водой**

Состав сополимера, вес. %		$\Delta Q$ , кДж/кг		Состав сополимера, вес. %		$\Delta Q$ , кДж/кг	
АН	МАС	ДМФА	вода	АН	МАС	ДМФА	вода
100,0	0,0	42,2	5,0	90,2	9,8	60,5	24,2
98,0	2,0	46,5	6,1	85,1	14,9	46,2	—
92,7	7,3	54,7	16,3	75,6	24,4	23,1	31,8
91,7	8,3	58,0	20,6	0,0	100,0	3,0	54,2

используют растворимые в аprotонных растворителях полимеры, содержащие в составе макромолекулы ионогенные группы, способные к сольватации в воде. Наличие этих ионогенных групп оказывается на свойствах получаемых волокон [2] и на процессах их формования. Примером таких полимеров служит, в частности, сополимер акрилонитрила (АН) с металлизированной сульфонатом натрия (МАС) различного композиционного состава.

С целью выявления особенностей свойств таких сополимеров, что представляет общий интерес для химии полимеров и для отыскания наиболее



**Теплота взаимодействия сополимера АН – МАС разного композиционного состава с ДМФА**

рациональных путей формования из них волокон, в настоящей работе были изучены тепловые эффекты взаимодействия их с ДМФА и водой.

Синтез сополимера АН и МАС осуществляли радикальной полимеризацией в водной среде. Термоплоты взаимодействия измеряли на калориметре типа Кальве в изотермическом режиме при 25° по методике, описанной в работе [3].

Полученные результаты приведены в таблице.

Постепенное возрастание теплот взаимодействия сополимеров с водой по мере увеличения содержания звеньев МАС вполне закономерно. В то же время обращает на себя внимание несколько неожиданный, на первый взгляд, факт возрастания теплот взаимодействия сополимера с ДМФА при небольшом содержании групп МАС. Действительно, по мере введения в макромолекулу ионогенных групп теплота взаимодействия должна непрерывно понижаться, поскольку гомополимер МАС при взаимодействии с ДМФА очень слабо сольватируется ( $\Delta Q$  составляет лишь 3 кДж/кг). На рисунке сплошной линией показан наблюдаемый тепловой эффект, штриховой — эффект, ожидаемый при расчете по аддитивной схеме.

Одной из причин прохождения теплот взаимодействия через максимум может служить следующее предположение. Суммарная энергия взаимодействия определяется в основном разницей между энергией сольватации групп АН  $E_{\text{пп}}$ , и энергией разрыва межмолекулярных связей этих групп  $E_{\text{пп}}$ . Но при введении небольших количеств звеньев МАС происходит частичное нарушение связей между макромолекулами вследствие того, что более объемные группы МАС вызывают небольшое «раздвижение» макромолекул и соответственно ослабляют энергию взаимодействия групп АН  $E_{\text{пп}}$ .

При этом в суммарном эффекте начинается преобладание энергии сольватации  $E_{\text{пр}}$ , что не компенсируется при малых количествах звеньев МАС их низкой энергией взаимодействия с ДМФА. Только при более значительном содержании звеньев МАС начинает существенно сказываться экранирование ими звеньев АН.

Такой эффект прохождения  $\Delta Q$  через максимум не должен в принципе наблюдаться только в двух случаях: или когда звенья второго сомономера по размеру сопоставимы со звеньями основного сомономера, или когда цепи основного сомономера обладают достаточно высокой гибкостью и нарушение его межмолекулярных связей не может существенно повлиять на суммарный тепловой эффект.

В рассматриваемом случае ослабление энергии связи полимер — полимер обусловлено как повышенной объемистостью звеньев МАС, так и повышенной жесткостью макромолекул ПАН, о чем свидетельствует, в частности, относительно высокий коэффициент  $\alpha$  в уравнении Марка — Хаувинка

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость,  $M$  — ММ,  $K$  и  $\alpha$  — коэффициенты. Для ПАН по литературным данным [4]  $\alpha$  составляет 0,75—0,81.

При формировании волокон из сополимеров, содержащих ионогенные группы, наблюдается еще один эффект. Осаджение полимера из растворов в аprotонных растворителях производится в водных средах. Наличие ионогенных групп (в данных экспериментах групп  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) приводит из-за сольватации этих групп водой к повышению адгезионных взаимодействий («склеиваемость») формующихся волокон. Поэтому в качестве осадителей применяют спирты или амины, в которых не наблюдается диссоциация ионогенных групп и соответственно их сольватация, или же в воду вводятся низкомолекулярные электролиты, подавляющие диссоциацию ионогенных групп. В одном из вариантов осаждения сополимера при формировании волокна были использованы водные растворы  $\text{NaCl}$ , которые, согласно опубликованным данным [5], уменьшают диэлектрическую проницаемость от 80,0 для чистой воды до 41,0 для водного раствора, содержащего 18%  $\text{NaCl}$ . О снижении эффекта взаимодействия таких растворов с сополимером, содержащим АН (91,7%) и МАС (8,3%), свидетельствуют результаты термохимического исследования, которые представлены ниже.

Концентрация $\text{NaCl}$ в воде, вес. %	0	4	7	14	21	26
$\Delta Q$ , кДж/кг	20,6	19,2	18,0	15,7	12,0	10,6

Эксперименты показали, что при использовании в качестве осадителя водных растворов  $\text{NaCl}$  удается устранить явление «слипаемости» формуемых волокон.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зверев М. П. // Хемосорбционные волокна. М., 1981. 192 с.
2. Мицамацу Т. // Сэнъи гаккайси. 1983. Т. 39. С. 126.
3. Зенков И. Д., Шаблыгин М. В. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 10. С. 2662.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. // Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 720 с.
5. Ахадов Я. Ю. // Диэлектрические свойства бинарных растворов. М., 1977. 396 с.

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
23.III.1988